

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03083974 A**

(43) Date of publication of application: **09.04.91**

(51) Int. Cl.

**C07D307/33**  
**B01J 31/22**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **01217236**

(22) Date of filing: **25.08.89**

(71) Applicant: **mitsubishi kasei corp**

(72) Inventor:  
**MIYAZAWA CHIHIRO**  
**TAKAHASHI KAZUNARI**  
**KAMEO HIROSHI**

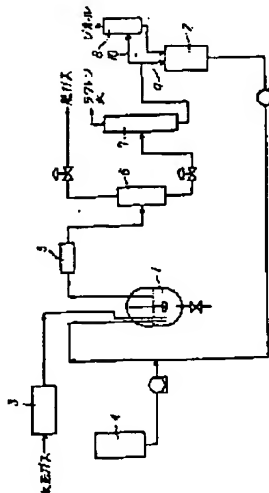
(54) **PRODUCTION OF LACTONES**

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To suppress generation of by-product having high boiling point and increase yield of the subject compound by keeping diols in hydrogenating reaction zone below a specific concentration in a production of lactones with hydrogenating dicarboxylic acids in liquid phase in the presence of ruthenium catalyst.

**CONSTITUTION:** Dicarboxylic acid, dicarboxylic acid anhydride and/or dicarboxylate 4 is hydrogenated in a reactor 1 in the presence of ruthenium catalyst to produce lactones. In said process, concentration of diols generated by hydrogenation of raw material in said reacting zone 1 is kept  $\leq 5\text{wt.}\%$ , preferably  $\leq 3\text{wt.}\%$  by, for instance, a method in which a part 10 of reacted solution is separated from hydrogenating reaction zone 1 and distilled in a tower 8 to separate catalyst solution and diols, then only catalyst solution is circulated to said reacting zone 1, to suppress generation of by-product having high boiling point owing to diols, thus yield of the objected compound is increased to industrially advantageously obtain the objected compound from said raw material.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-83974

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)4月9日  
 C 07 D 307/33  
 B 01 J 31/22 X 6939-4G  
 // C 07 B 61/00 3 0 0 7822-4C C 07 D 307/32 F  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の製造方法

⑯ 特 願 平1-217236

⑰ 出 願 平1(1989)8月25日

⑱ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内  
 ⑱ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内  
 ⑱ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内  
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

## 明 細 書

## 1 発明の名称

ラクトン類の製造方法

## 2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域中におけるジオール類の濃度を5重量%以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造方法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を

製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が

数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴がある半面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短く、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで本出願人は、先に触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及び pKa 値が 2 より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特開平 1-25771 号公報)。この方法では、高活性なルテニウム触媒を使用するので、温和な条件下で良好に水素化反応を行うことができるが、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを原料として水素化反応を継続すると、反応帯域中で分解あるいは重合等による高沸点副生物が生成しラクトン類の収率が低下する欠点があった。

本発明は、ルテニウム触媒を使用する方法の上述の問題点を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン

酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルから工業的に有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の目的を達成するために検討の結果、ルテニウム触媒を使用してジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する際に、水素化の過程で原料物質の水添により生成するジオール類の水素化反応帯域中の濃度を 5 重量% 以下に保持するときは、前記高沸点副生物の生成量を低減することができることを見出し本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応帯域中におけるジオール類の濃度を 5 重量% 以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造方法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明における原

料物質としては、炭素数 3~7 の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明に使用されるルテニウム触媒としては特に限定されないが、例えば(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa が 2 より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が挙げられ、場合によりこれに更に(ニ)中性配位子を含有させた触媒が好適に使用される。

本発明は、上述のジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを上記ルテニウム触媒の存在下に液相で水素化してラクトン類を製造する際に、水素化反応帯域中における原料物質の水添によって生成するジオール類の濃度を 5 重量% 以下、好ましくは 3 重量% 以下に保持

することを骨子とするものである。

水素化過程で生成するジオール類は反応性が高いために、水素化反応条件下で容易に原料であるジカルボン酸、ジカルボン酸無水物又はジカルボン酸エステルの加水分解により生成するジカルボン酸等と重合反応してポリエステルなどを主成分とする高沸点副生物を生成するが、水素化反応帯域中のジオール類の濃度を 5 重量% 以下、好ましくは 3 重量% 以下に保持することにより、高沸点副生物の生成量を著しく低減できるのである。

水素化反応帯域中のジオール類の濃度を 5 重量% 以下に保持する方法としては、例えば水素化反応帯域中に水素ガスを大過剰に流通させて水素ガスのストリッピングによりジオール類を反応生成物たるラクトン類と共に反応帯域外に抜き出す方法、原料物質と溶媒の比率をコントロールすることによりジオール類の濃度を調整する方法、あるいは反応帯域から反応液の一部を抜き出し、蒸留して触媒液とジオール類とを分離し、触媒液のみを反応帯域に循環する方法等が採用される。

このような方法により、ジオール類に基づく高沸点物質の生成が抑制されてラクトン類の収率が向上する。

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に使用される前示(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有し更に場合により中性配位子を含有していてもよいルテニウム触媒の詳細は次の通りである。

(イ)ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニル

ルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ)有機ホスフィン：

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジ

メチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的に

は例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、磷酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ磷酸、タングステン酸、焼モリブデン酸、焼タングステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により含有することができる(ニ)中性配位子としては、水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シク

ロベンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物、二硫化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキ

シル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；トリグライム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、18-クラウン-6等

シド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、ジフェニルエチルホスフィネート、o,o-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含燐化合物が挙げられる。

本発明の方法は、特に溶媒を使用せず、原料物質自体を溶媒として実施することができるが、原料物質以外に他の溶媒を使用することもできる。

このような溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、

のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

本発明の方法により水素化反応を行うには、反応容器に、原料物質、前記の触媒成分及び所望により溶媒を導入しこれに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50~250℃、好ましくは100~200℃である。反応系内の水素分圧は特に限られないが、工業的実施上は通常0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1~50 kg/cm<sup>2</sup>である。反応は回分方式及び連続方式の何れでも実施することができ、回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20時間である。

反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離精製手段により目的物であるラクトン類を採取することができる。また蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環される。本発明においては、このようにして水素化反応を行う際に、前記した種々の手段

により水素化反応帯域中のジオール類の濃度を5重量%以下に保持するものである。

#### (実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### 触媒液の調製:

0.058重量%のルテニウムアセチルアセトナート、0.51重量%のトリオクチルホスフィン及び0.22重量%のp-トルエンスルホン酸を2000 mlのテトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)に溶解し、200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製した。

##### 水素化反応:

第1図に示す流通型反応設備を使用して水素化反応を実施した。第1図において、1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は冷却器、6は気液分離器、7は第一蒸留塔、8は第二蒸留塔である。

このような方法により3日間連続して反応を行ったところ2日以降安定した反応成績を示し、ガスクロマトグラフィーにより、反応器1中及び生成物の分析を1日に2回行ってジオール濃度及びγ-ブチロラクトンの収率を求めた。またゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、触媒液の分析を行って高沸点副生物の生成量を求めた。その結果を表1に示した。

#### 実施例 2

実施例1における管10より第二蒸留塔8への触媒液のフィード量(50 ml/hr)を12 ml/hrとし、その他は実施例1と全く同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

#### 実施例 3

実施例1における水素ガスの反応器1への流量(800 ml/hr)を8000 ml/hrとし、その他は実施例1と全く同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

#### 比較例 1

実施例1における管10より第二蒸留塔8への

触媒液を触媒容器2から500 ml/hrの流量で反応器1に供給し、一方水素ガスを圧縮機3より800 ml/hrの流量で反応器1(500 ml加圧釜)に供給し、反応器1の圧力を40 kg/cm<sup>2</sup> G、温度を200℃に加熱保持した。一方、無水コハク酸80重量%及びγ-ブチロラクトン20重量%からなる原料液を、原料容器4から100 g/hrの流量で連続的に反応器1に供給して水素化反応を行った。

反応混合物は冷却器5で80℃に冷却し、気液分離器6で常圧下気液分離して廃ガスをバージした。反応生成液を第一蒸留塔7にフィードして塔頂から生成γ-ブチロラクトン及び水を蒸留分離し、触媒液は塔底から抜出して管9より触媒容器2に循環すると共に、その一部を管10より50 ml/hrの流量で第二蒸留塔8にフィードし、塔頂から1,4-ブタンジオールを蒸留分離し、抽出液は塔底から抜出して触媒容器2に循環した。第一蒸留塔7の操作条件は20段、塔頂真空度30 mm水銀柱、還流比3であり、また第二蒸留塔8の操作条件は30段、塔頂真空度10 mm水銀柱、還流比3であった。

触媒液のフィード量(50 ml/hr)を5 ml/hrとし、その他は実施例1と全く同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

#### 比較例 2

比較例1において、反応器1の反応温度を208℃とし、その他は比較例1と全く同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

表 1

	反応器中の1,4 BGの濃度*1 (重量%)	GBLの 収率(%)	高沸点副生物の 生成量*2 (重量%)
実施例 1	1.2 (0.8~1.4)	98.7	1.2
実施例 2	4.1 (3.9~4.4)	97.1	2.0
実施例 3	0.12 (0.07~0.14)	99.4	0.49
比較例 1	8.6 (8.1~8.9)	92.8	6.7
比較例 2	15.7 (13.8~16.9)	84.6	14.2

(注) \*1:2月間4回の分析値の平均で、括弧内は分析値の範囲を示す。

\*2:高沸点副生物の生成量には1,4BGを含めた。

1,4BG:1,4-ブタンジオール

GBL:γ-ブチロラクトン

## (発明の効果)

本発明方法によれば、ルテニウム触媒を使用し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合に、水素化反応帯域における、原料物質の水添により生成するジオール類の濃度を5重量%以下に保持することにより、高沸点副生物の生成量を低減してラクトン類の収率向上に寄与し工業的価値は大きい。

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に使用される流通型反応設備の工程図を示す。

図中1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は冷却器、6は気液分離器、7は第1蒸留塔、8は第2蒸留塔である。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林



第1図

